

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087399 A1

- (51) 国際特許分類: B09C 1/10, A01G 1/00 (74) 代理人: 和泉 久志 (WAIZUMI, Hisashi); 〒1010047 東京都千代田区内神田 1-6-7 太陽ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004179
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 10 日 (10.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-075765 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 佐藤工業株式会社 (SATO KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9300082 富山県富山市桜木町 1 番 1 1 号 Toyama (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 渡邊 泉 (WATANABE, Izumi) [JP/JP]; 〒2060013 東京都多摩市桜ヶ丘 4 丁目 1 6 番地 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 僚一 (YAMADA, Ryoichi) [JP/JP]; 〒1038639 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 1 2 番 2 0 号 佐藤工業株式会社内 Tokyo (JP). 内多 毅嗣 (UCHIDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1038639 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 1 2 番 2 0 号 佐藤工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF CLEANING UP LEAD-CONTAMINATED SOIL

(54) 発明の名称: 鉛汚染土壌の浄化方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To effectively clean up lead-contaminated soil via phytoremediation aiming at cleaning up with the use of a plant. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] Seeds or young seedlings of a plant being rich in oxalic acid are planted and grown in soil contaminated with lead and/or its compound. After allowing to absorb lead and/or its compound, the plant rich in oxalic acid is harvested and removed. As the plant rich in oxalic acid as described above, use is made of a plant belonging to the family *Polygonaceae*, *Oxalidaceae*, *Chenopodiaceae*, *Araceae*, *Begoniaceae* or *Musaceae* or a combination of the same.

(57) 要約: 【課題】鉛によって汚染された土壌を、植物によって浄化を図るファイトレメディエーションによって効果的に浄化する。【解決手段】鉛及び／又はその化合物によって汚染された土壌に、シュウ酸を多く含有する植物種を播種、或いは幼苗を移植することにより栽培し、前記シュウ酸を多く含有する植物種に鉛及び／又は化合物を吸収・蓄積させた後、採取除去する。前記シュウ酸を多く含有する植物として、タデ科、カタバミ科、アカザ科、サトイモ科、シュウカイドウ科、バショウ科の植物のいずれかを又は組み合わせて用いる。

WO 2005/087399 A1

明 細 書

鉛汚染土壌の浄化方法

技術分野

- [0001] 本発明は、植物によって重金属によって汚染された土壌の浄化を図る手法(ファイトレメディエーション)の内、特に鉛によって汚染された土壌の浄化を図る鉛汚染土壌の浄化方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、経済的及び環境に対する負荷などの問題から、新たな土壌汚染浄化技術として、重金属によって汚染された土壌に重金属を吸収・蓄積する植物を生育させ、この植物を収穫・除去することにより環境中の重金属を除去しようとする手法(ファイトレメディエーション)が注目されている。
- [0003] 例えば、下記特許文献に示される各種のファイトレメディエーションが提案されている。
- [0004] 下記特許文献1では、アオイ科フヨウ属に属する植物を重金属によって汚染された媒体上で栽培し、該重金属を吸収・蓄積させた後、該植物を収穫する浄化方法が提案されている。
- [0005] 下記特許文献2では、アカザ科アカザ属、アカザ科ハウレンソウ属、アカザ科タヌキマメ属に属する植物を重金属によって汚染された媒体上で栽培し、該重金属を吸収・蓄積させた後、該植物を収穫する浄化方法が提案されている。
- [0006] 下記特許文献3では、アオイ科トロロアオイ属に属する植物を重金属によって汚染された媒体上で栽培し、該重金属を吸収・蓄積させた後、該植物を収穫する浄化方法が提案されている。
- [0007] 下記特許文献4では、土壌中の重金属を植物に吸収させ、該植物体内に蓄積させることにより、土壌を浄化する方法において、土壌中にL-グルタミン酸2酢酸を共存させるようにした土壌の浄化方法が提案されている。
- [0008] 下記特許文献5では、重金属類含有土壌に、重金属類を吸収する能力を有し、生育特性が異なる少なくとも2種類以上の植物を組み合わせることで植栽するようにした重金

属類含有土壌の浄化方法が提案されている。

- [0009] さらに、下記特許文献6では、カドミウム等の金属類で汚染された土壌に配糖体系化合物型植物(アオキ類、タデ類、ソバ類、センブリ類)又はその他の化合物型植物(アシ類、シダ類、ヘビノネゴザ類、ススキ類)を栽培し、ある程度生育した後、上記植物を上記土壌より採取除去処理することにより、土壌中の重金属類を除去する汚染土壌の浄化方法が提案されている。

特許文献1:特開2002-331281号公報

特許文献2:特開2002-331282号公報

特許文献3:特開2002-336837号公報

特許文献4:特開2003-275741号公報

特許文献5:特開2001-276801号公報

特許文献6:特開昭57-190号公報

非特許文献7:EDTA enhanced heavy metal phytoextraction:metal accumulation,leaching and toxicity(Plant and Soil 235:105-114,2001)

非特許文献8:Enhancement of phytoextraction of Zn,Cd, and Cu from Calcareous Soil:The Use of NTA and Sulfur Amendments (Environmental Science & Technology 34,1778-1783,2000)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] ところで、近年射撃場における鉛汚染が社会的な問題となっている。飛散した鉛散弾の鉛分が溶出し土壌汚染を引き起こしているとともに、この鉛成分が河川に流出し、生活水を汚染する問題が深刻化しており、射撃場の一部では鉛撤去のために一時閉鎖が相次いでいる。
- [0011] 鉛を除去する方法としては、例えば汚染された土壌部分を掘削し、客土によって埋立する方法(客土埋立法)、セメント系固化材により地盤を固化し鉛成分を固形化する方法(地盤改良法)、微生物を用いたバイオレメディエーションなどが採用されている。
- [0012] しかし、前記客土埋立法の場合には、掘削及び埋立に多くの時間と手間が掛かる。

前記地盤改良法の場合には、土壤環境が大きく変化するとともに、改良工事に膨大な費用と時間が掛かるなどの問題があった。さらに、微生物を用いたバイオレメディエーションの場合には、微生物の管理が困難であるとともに、鉛除去に対して実効性が小さいなどの問題があった。

[0013] 一方、上記植物によって重金属類による汚染土壤の浄化を図るファイトレメディエーションの場合には、経済的及び環境に対する負荷が少ないなどの理由によって有望視できるものの、上記特許文献1〜6に開示された各ファイトレメディエーションは、主としてカドミウムや亜鉛などの重金属類を主たる対象とするものであり、特に除去対象を鉛とするものではなく、鉛に対してはその除去効果が小さいなどの問題があった。例えば、重金属類の浄化に利用される植物種としては、イネ科、キク科、マメ科などの植物が多いが、これらの植物種では鉛の吸収・蓄積は見られない。

[0014] 鉛は、重金属元素の中でも原子量が大きく、重金属類の中で特に重い元素であり、通常の水環境条件(物理的・化学的条件)下では、水に溶解し難い化学的特性を有する。鉛化合物で水に溶解易い塩は、硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)と酢酸鉛($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)のみである。植物による重金属の浄化では、まず溶解性の形態に変化させ、根から吸収させることが重要であるが、鉛を対象とした場合には、前記のような化学特性から、植物根から吸収され難く、鉛を選択的にかつ効果的に吸収する植物は確認されていなかった。

[0015] 他方で、重金属類を植物に効果的に吸収・蓄積させるために、EDTAやクエン酸などの薬剤を溶化促進剤として土壤に混合することも行われている(上記非特許文献7、8参照)。しかしながら、これらの薬剤を土壤中に人工的に混合することは、EDTAの土壤中における生分解性が遅いため、永く土壤中に残存する虞があるとともに、他の陽イオン類と強く結合し、土壤が本来持つ機能を破壊したり、特性を変化させてしまう虞がある。また、キレート剤の散布によって鉛溶出量が数十倍になるため、排水処理を誤ると、かえって鉛汚染を拡散させる虞があるなどの問題があった。

[0016] そこで本発明の主たる課題は、除去対象を鉛及びその化合物に限定し、特定の植物種を利用することによって格段の鉛除去効果が得られるようにするとともに、周辺環境の二次汚染を招くことが無い鉛汚染土壤の浄化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0017] 前記課題を解決するために本発明者等は鋭意研究を行った結果、シュウ酸を多く含有する植物種、具体的には、タデ科、カタバミ科、アカザ科、サトイモ科、シュウカイドウ科、バショウ科の植物は、根から分泌されるシュウ酸等の有機酸によって鉛を溶化し、効果的に根から吸収することができるとの知見を得るに至った。本発明はこの知見に基づくものである。
- [0018] その結果、請求項1に係る本発明として、鉛及び／又はその化合物によって汚染された土壤に、シュウ酸を多く含有する植物種を播種、或いは幼苗を移植することにより栽培し、前記シュウ酸を多く含有する植物種に鉛及び／又は化合物を吸収・蓄積させた後、収穫・除去することを特徴とする鉛汚染土壤の浄化方法が提供される。
- [0019] 請求項2に係る本発明として、前記シュウ酸を多く含有する植物として、タデ科、カタバミ科、アカザ科、サトイモ科、シュウカイドウ科、バショウ科の植物のいずれかを又は組み合わせて用いる請求項1記載の鉛汚染土壤の浄化方法が提供される。

発明の効果

- [0020] 以上詳説のとおり本発明によれば、シュウ酸を多く含有する植物種を利用し、ファイトレメディエーションを行うため、土壤中の鉛成分を効果的に根から吸収し、土壤から除去することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 以下、本発明の実施の形態について詳述する。
- [0022] 本鉛汚染土壤の浄化方法は、鉛及び／又はその化合物によって汚染された土壤に、シュウ酸を多く含有する植物種(以下、シュウ酸高含有植物という。)を播種、或いは幼苗を移植することにより栽培し、前記シュウ酸を多く含有する植物種に鉛及び／又は化合物を吸収・蓄積させた後、収穫・取除去するものである。
- [0023] 前記シュウ酸高含有植物としては、イヌタデ、イタドリ、ギシギシに代表されるタデ科植物、カタバミに代表されるカタバミ科植物、シロザ、ハウレンソウなどに代表されるアカザ科植物、サトイモ、クワズイモなどに代表されるサトイモ科植物、ベゴニア、木立ベゴニア、ヨウラクソウ、センパフローレンスなどに代表されるシュウカイドウ科植物、ストレリチア、ヘリコニア、バショウ、ヒメバショウ、オオギバショウなどに代表されるバショ

ウ科植物のいずれか又は組み合わせて用いることができる。前記カタバミ科(Oxalidaceae)、タデ科(Polygonaceae)の植物は、全草に可溶性シュウ酸カリウム(シュウ酸水素カリウム KHC_2O_4)を10%程度、或いはそれ以上含有している。また、アカザ科(Chenopodiaceae)の植物には可溶性のシュウ酸(シュウ酸ナトリウム(CO_2Na)₂)が10%以上含有されている。

- [0024] 適用対象となる土壌は、鉛及び／又はその化合物によって汚染された土壌、具体的には射撃場などである。
- [0025] シュウ酸や各種の有機酸(クエン酸、リンゴ酸など)は、植物根から分泌されることは一般に知られており、これらの有機酸類は、いずれも分子構造中にカルボキシル基を有するものである。
- [0026] 本発明では、シュウ酸高含有植物から分泌されるシュウ酸によって鉛及び／又はその化合物が水溶性の形態となり、植物根から吸収し体内に蓄積されることで、土壌中の鉛及び／又はその化合物が土壌中から除去される。
- [0027] 前述したシュウ酸高含有植物を鉛及び／又はその化合物を吸収するのに適した期間で栽培し、茎及び葉を含む植物の地上部ないし根を含む地下根を適当な方法で採取する。採取方法としては、例えば地上部のみを刈り取り、再び生育したら刈り取る繰り返しによって採取する方法、植物の地上部と地下根とを一緒に刈り取る方法など任意である。
- [0028] 刈り取った植物は、焼却、粉碎、融解処理等で処理した後、鉛を回収したり、その焼却灰は例えばコンクリート又は樹脂等により固化封入し無害化することができる。

実施例

- [0029] 一時閉鎖した某射撃場を借用し、土壌中の鉛含有量が比較的一定しているフィールドを選定し、本発明に係る浄化方法で用いられる植物種として、イヌタデ(タデ科植物)、イタドリ(タデ科植物)、ギンギン(タデ科植物)、カタバミ(カタバミ科植物)、シロザ(アカザ科植物)の5種を生育するとともに、比較例として、下表1に示す植物群を生育し、6ヶ月後に地上部及び地下根を一緒に収穫し、その鉛含有量を調べた。
- [0030] [表1]

〔実施例〕					(mg/kg)
	イヌタデ	イタドリ	ギシギシ	カタバミ	シロザ
鉛含有量	600	580	220	650	1780

〔比較例〕									(mg/kg)
キク科			マメ科			イネ科			
ヨモギ	ノコンギク	オオアレチノギク	ヤハズソウ	クサ	コマツナギ	ナルコヒエ	ススキ	ミゾイチゴツナギ	
3.60	1.90	2.25	2.32	8.92	6.05	3.00	2.73	1.46	

[0031] 上記表1の結果より、本発明で使用されるシュウ酸高含有植物種の場合には、鉛の吸収・蓄積能力が他の植物と比較すると格段に高いことが判明した。

請求の範囲

- [1] 鉛及び／又はその化合物によって汚染された土壤に、シュウ酸を多く含有する植物種を播種、或いは幼苗を移植することにより栽培し、前記シュウ酸を多く含有する植物種に鉛及び／又は化合物を吸収・蓄積させた後、収穫・除去することを特徴とする鉛汚染土壤の浄化方法。
- [2] 前記シュウ酸を多く含有する植物として、タデ科、カタバミ科、アカザ科、サトイモ科、シュウカイドウ科、バショウ科の植物のいずれかを又は組み合わせて用いる請求項1記載の鉛汚染土壤の浄化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B09C1/10, A01G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B09C1/10, A01G1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-331282 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 November, 2002 (19.11.02), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1, 2
A	JP 7-508206 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 14 September, 1995 (14.09.95), All references & WO 94/001367 A1 & EP 648192 A & US 5320663 A1	1, 2
A	JP 2002-540943 A (University of Florida), 03 December, 2002 (03.12.02), All references & WO 00/061822 A1 & US 6280500 B2 & US 6302942 B2	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2005 (07.06.05)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B09C1/10, A01G1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B09C1/10, A01G1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-331282 A (三菱化学株式会社) 2002. 11. 19, 特許請求の範囲、[0016] 段落 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 7-508206 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1995. 09. 14, 全文献 & WO 94/001367 A1 & EP 648192 A & US 5320663 A1	1, 2
A	JP 2002-540943 A (ユニバーシティ・オブ・フロリダ) 2002. 12. 03, 全文献 & WO 00/061822 A1 & US 6280500 B2 & US 6302942 B2	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 2005

国際調査報告の発送日

21. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9267